

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-128991

(43)Date of publication of application : 31.05.1991

(51)Int.Cl.

C10M105/38
C10M109/02
//(C10M109/02
C10M105:14
C10M105:24
C10M105:26)
C10N 30:00
C10N 40:30

(21)Application number : 02-071892

(71)Applicant : KIYOUSEKI SEIHIN GIJUTSU KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 23.03.1990

(72)Inventor : KAJIMAI TAKASHI
YANO HISASHI

(30)Priority

Priority number : 01172000 Priority date : 05.07.1989 Priority country : JP

(54) LUBRICATING OIL FOR HYDROGEN-CONTAINING CHLOROFLUOROCARBON REFRIGERANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the electrical insulating properties, lubricating properties, and thermal stability and reduce the hygroscopicity by using a specified ester as the active ingredient.

CONSTITUTION: A 5-12C dihydric alcohol having no ether linkage (e.g. neopentyl glycol) is esterified with a 3-18C linear chain or branched monobasic fatty acid (e.g. propionic acid) or its mixture with at most 80mol%, based on total acids, 4-14C polybasic acid (e.g. succinic acid) to give a lubricating oil comprising an ester having an acid value of 3 or lower and a hydroxy number of 50 or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-128991

⑬ Int. Cl.⁵

C 10 M 105/38
109/02

識別記号

庁内整理番号

8217-4H

※

⑭ 公開 平成3年(1991)5月31日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑮ 発明の名称 水素含有フロン冷媒用潤滑油

⑯ 特 願 平2-71892

⑰ 出 願 平2(1990)3月23日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)7月5日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-172000

㉑ 発 明 者 開 米 貴 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社共石製品技術研究所内

㉒ 発 明 者 矢 野 久 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社共石製品技術研究所内

㉓ 出 願 人 株式会社共石製品技術研究所 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 水素含有フロン冷媒用潤滑油

2. 特許請求の範囲

1. エーテル結合を持たない炭素数5～12の2価アルコール1種類以上と、炭素数3～18の直鎖又は分枝の1価脂肪酸1種類以上、あるいは炭素数3～18の直鎖又は分枝の1価脂肪酸1種類以上と炭素数4～14の多塩基酸1種類以上とを原料として得たエステルを主成分とする水素含有フロン冷媒用潤滑油。

2. 原料として用いた酸全体に対し、前記炭素数4～14の多塩基酸1種類以上が80モル%以下である請求項1記載の水素含有フロン冷媒用潤滑油。

3. エーテル結合を持たない炭素数4以下の2価アルコール1種類以上と、炭素数3～18の直鎖又は分枝の1価脂肪酸1種類以上と炭素数4～14の多塩基酸1種類以上とを原料として得たエステルを主成分とする水素含有フロン冷媒用潤滑油。

4. 原料として用いた酸全体に対し、前記炭素数4～14の多塩基酸1種類以上が80モル%以下である請求項3記載の水素含有フロン冷媒用潤滑油。

5. 水素含有フロン冷媒が、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンである請求項1～4のうちいずれか一項記載の水素含有フロン冷媒用潤滑油。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、フロンを冷媒として使用する圧縮機用潤滑油に関するものであり、特に、フロンのうちでも塩素を含まないハイドロフルオロカーボン、HFC-134a (1,1,1,2-テトラフルオロエタン)、HFC-134 (1,1,2,2-テトラフルオロエタン)、HFC-152a (1,1-ジフルオロエタン) などの水素含有フロン冷媒を圧縮する際に用いるのに好適な潤滑油に関するものである。

(従来技術)

従来、冷凍機、空調機、冷蔵庫等には冷媒とし

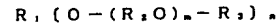
特開平 3-128991(2)

てフッ素と塩素を構成元素とするフロン、例えばクロロフルオロカーボン(CFC)であるR-11(トリクロロモノフルオロメタン)、R-12(ジクロロジフルオロメタン)、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)であるR-22(モノクロロジフルオロメタン)等のフロンが使用されているが、最近のオゾン層破壊問題に関連し、これへの影響が無い新しいタイプの冷媒としてHFC-134aなどの新しい水素含有フロン冷媒が出現し始めている。

一方冷凍機用潤滑油に関しては、従来、鉱油系や合成油系のものが多数知られているが、これらは前記新しいHFC-134aに対しては、相溶性が全く悪く使用できないことが分かった。従って、今日この対策が重要な課題となってきた。また、この他にも冷凍機に必要な性能には、潤滑性、電気絶縁性、省エネルギー性、耐摩耗性、密封性、耐熱性、スラッジ析出防止性が挙げられ、これらの点についても考慮が必要である。

因みに、従来知られている合成油の例としてポ

リエーテル系合成潤滑油があり、これについては油化学誌、第29巻、第9号、第336~343頁(1980)およびペトロテック誌、第8巻、第6号、第562~566頁(1985)に紹介がある。また、特開昭61-281199号公報には次式、



で表わされるポリグリコールとアルキルベンゼン等の混合物、特開昭57-63395号公報にはポリエーテル、例えば付加モル数が1官能あたり53のように高分子量のポリオキシプロピレンモノブチルエーテルにエポキシシクロアルキル系化合物を混合した油、また特開昭59-117590号公報にはポリエーテル系化合物とパラフィン系又はナフテン系鉱油の高粘度混合油が夫々紹介されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上述の既知の合成油系の潤滑油はいずれも相溶性等の問題からHFC-134aを冷媒とする冷凍機用の潤滑油にはなり得なかった。

そのような中で、米国特許第4,755,316号には、HFC-134a用冷凍機油として両末端が水酸基

- 3 -

(-OH)であるポリオキシアルキレングリコール(以下PAGと略す)が紹介されており、このPAGは末端が水酸基とアルキル基とより成る一般的なPAGと比較するとHFC-134aとの相溶性においてより広い温度範囲で溶けあい、冷凍システムでのコンプレッサへの油戻りが改善され、また高温時コンプレッサが起動した時の焼付きが防止されるとある。そのHFC-134aとの相溶温度範囲は-40℃~+50℃と紹介されている。

一方、HFC-134a等の水素含有フロン冷媒はR-12等CFCの代替冷媒候補であり、主にカーエアコン、冷蔵庫を対象とした新規冷媒として期待されている。冷蔵庫の場合、油と冷媒との相溶性が必要であるが、モータが冷媒システム内にあるタイプがほとんどであり、油自体に高い電気絶縁性が要求される。しかし、従来、HFC-134a用冷凍機油として検討されているPAGは米国特許第4,755,316号公報に開示された化合物を含め電気絶縁性は従来の鉱油系冷凍機油と較べると著るしく劣り、さらに吸湿性が高い。

- 5 -

- 4 -

そこで本発明の目的は、特に新しい冷媒であるHFC-134a、HFC-134、HFC-152aなどの塩素を含まない水素含有フロン冷媒に対して広い温度範囲で相溶性に優れ、かつ電気絶縁性が高く、さらに吸湿性の低い冷凍機用潤滑油を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

市販エステルは極一部であるが、冷媒R-12、R-22などのシステムに現在使用されているものの、これらエステルは新しい冷媒であるHFC-134aとは全く相溶しないか、あるいはその相溶範囲は極めて狭い。本発明者らは、PAGと比較してのエステルの高い電気絶縁性、低い吸湿性、良好な潤滑性、高い熱酸化安定性に着目し、いかに分子設計をするとHFC-134a等の水素含有フロン冷媒と広い範囲で相溶するか鋭意検討したところ、極限られた構造のエステルのみがHFC-134a等の冷媒システムに使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、エーテル結合を持たない炭

- 6 -

特開平 3-128991(3)

炭素数5～12の2価アルコール1種類以上と、炭素数3～18の直鎖又は分枝の1価脂肪酸1種類以上、あるいは炭素数3～18の直鎖又は分枝の1価脂肪酸1種類以上と炭素数4～14の多塩基酸1種類以上とを原料として得たエステルを主成分とする水素含有フロン冷媒用潤滑油に関するものである。

また、本発明は、エーテル結合を持たない炭素数4以下の2価アルコール1種類以上と、炭素数3～18の直鎖又は分枝の1価脂肪酸1種類以上と炭素数4～14の多塩基酸1種類以上とを原料として得たエステルを主成分とする水素含有フロン冷媒用潤滑油に関するものである。

本発明における2価アルコールは、冷凍機油に好ましい物理特性と諸性能を与えるために、炭素数12以下のものを原料として用いる。

炭素数が13以上の2価アルコールの場合は、アルコール自体の炭化水素部分が大きくなりすぎて、合成されたエステルはHFC-134a等との相溶性が悪くなり、冷凍機用潤滑油として好ましくない。

また、原料となる炭素数2～12の2価アルコ

ルの分子構造中にエーテル結合が存在すると、合成されたエステルには吸湿性の増大、電気抵抗率の減少及びゴムの膨潤性の増大など冷凍機用潤滑油として好ましくない現象が発生する。よって本発明においては、原料として用いられる炭素数2～12の2価アルコールとして、特にエーテル結合を持たないことを規定するものである。

なお、C₃～C₁₂程度の炭素数の小さい2価アルコールについては、1価脂肪酸と共に特に多塩基酸を用いてエステル化することによって、潤滑油として望ましい粘度などの物性を確保することができる。

このような2価アルコールの例としては、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、3-メチル-1,2-

- 7 -

ブタンジオール、2-メチル-1,2-ブタンジオール、2-メチル-2,3-ブタンジオール、2-メチル-2,4-ブタンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-ペンタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオールなどが挙げられる。

また、原料として用いる1価脂肪酸として炭素数が2以下である場合は、粘度が低すぎるとともに冷凍機を構成する金属と反応し、腐食の原因となるため使用することができない。また、1価脂肪酸の炭素数が19以上の場合は、生成したエステルが低温で白濁したり、水素含有フロン冷媒との相溶性が極端に悪くなるため、やはり使用することができない。よって本発明においては、使用す

- 8 -

ることができる1価脂肪酸として炭素数3～18の脂肪酸を特に規定するものである。

1価脂肪酸の例として、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトoley酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸などがある。

本発明においては、これら1価脂肪酸の1種類以上を適宜混合して、前記2価アルコールとの間でエステル反応を生ぜしめ、各種冷凍機の要求する望ましい物理特性を満足するエステルを得るものである。

水素含有フロン冷媒との相溶性を十分に満足させるには、1価脂肪酸として炭素数3～11の直鎖のものと炭素数3～14の分枝のものの混合系が好ましく、更に好ましくは炭素数5～10の直鎖のも

- 9 -

- 10 -

特開平 3-128991(4)

のと炭素数7～9の分枝のものの混合系を使用し、かつ原料として使用する1価脂肪酸全体に対してこれら直鎖および分枝の1価脂肪酸の配合割合を50モル%以上とするのが好ましい。

一方、本発明においては、かかるエステルに好適粘度を付与するために、原料として用いた酸全体に対し炭素数4～14の多塩基酸1種以上を80モル%以下の割合で前記2価アルコールとエステル化反応させることが好ましい。多塩基酸が80モル%を越えると、粘度が高くなり過ぎたり、場合によりゲル化を起こし、望ましい物理特性を得ることが困難となる。

また、前記多塩基酸のなかでも、水素含有フロン冷媒との一層の相溶性および生成したエステルの物理特性を考慮すると、炭素数4～10の多塩基酸が好ましい。具体的には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸等が挙げられる。ここで、炭素数3以下の多塩基酸は特殊品であり、安価に入手する

のが困難であり、かつ合成後エステルの安定性に劣る。また、炭素数15以上の多塩基酸はHFC-134a等との相溶性が大幅に低下する。

本発明に係る化合物は前述の特定の2価アルコールと特定の脂肪酸との脱水反応によるエステル化反応、あるいは脂肪酸の誘導体である酸無水物、酸クロライド等を経由しての一般的なエステル化反応や各々の誘導体のエステル交換反応によって得ることができる。

本発明に係るエステルは上述の方法で得ることができるが、残存する酸価および水酸基価を特に規定するものではない。しかしながら、酸価が3以上存在する場合には冷凍機内部に使用されている金属との反応により金属石けんなどを生成し、沈殿するなどの好ましくない現象も起こりうる。よって、酸価は3以下であることが好ましい。また、水酸基価が50を越える場合にはエステルが低温において白濁するなどの好ましくない現象が起こりうる。よって、水酸基価は50未満であることが好ましい。

- 1 1 -

(作 用)

上述してきたエステルを主成分とする本発明の冷凍機用潤滑油は、例えばHFC-134aを冷媒とした冷凍機に用いる潤滑油として、冷媒HFC-134aと低温から高温までの広い領域で相互に良好な溶解性を示してその潤滑性及び熱安定性を大幅に向上させることができる。さらに、一般にHFC-134a用冷凍機油として検討されているPAGに較べるとはるかに電気絶縁性が高くかつ吸湿性も小さい。したがって、上記エステルを主成分とする本発明の冷凍機用潤滑油は、従来技術の問題であるHFC-134a等の水素含有フロン冷媒に対する相溶性の問題及び吸湿性の問題を解決でき、さらには該冷媒を冷蔵庫用冷凍コンプレッサに使用する場合の大きな問題である電気絶縁性を高め、この問題をも解決することが可能となった。

なお、本発明に係る冷凍機油には、冷凍機油としての機能を満足する範囲においてPAGや鉱油等の潤滑油を適宜混合できることはいうまでもなく、また従来、冷凍機油に使用されている酸化防

- 1 2 -

止剤、摩耗防止剤、エポキシ化合物等の添加剤を適宜添加し得ることも勿論のことである。

(実施例)

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1～8、比較例1～5

本発明に係るエステルとして、2価アルコールとしてネオペンチルグリコールを用いた第1表に示すA-1～8の供試油（いずれも市販品はなく試製油）を使用して冷媒HFC-134a冷凍機用潤滑油としての性能を評価した。なお、比較例として第2表に示す潤滑油として一般的な市販のPAG（B-1～3、旭電化製製品）ならびにエステル（C-1～2、日本油脂製製品）の評価も行なった。

なお、エステルは、次のように合成して得た。実施例1の試製油の場合、第1表に示すモル%の割合で混合した1価脂肪酸（ペンタン酸、オクタン酸及び2-エチルヘキサン酸）と多塩基酸（実施例1の場合、多塩基酸を含んでいないが）の混合物とネオペンチルグリコールを、前記混合物中

- 1 3 -

- 1 4 -

特開平 3-128991(5)

のカルボキシル基と、アルコール中の水酸基の量が等量となる割合で、攪拌棒、窒素ガス吹き込み管、温度計及び冷却器付き水分分離器を備えた四つ口フラスコに仕込み、窒素気流下230度で8時間、溜出する水を系外に除きながらエステル化反応を行い、さらにその後、減圧(2~3mmHg)にして同じ温度で2時間反応を行って実施例1の試製油A-1を得た。その他の実施例2~8についても同様にエステル化反応を行い試製油A-2~A-8を得た。

第1表および第2表に示す供試油の冷凍機用潤滑油としての性能として潤滑性、相溶性、熱安定性、電気絶縁性および吸湿性を下記に示す条件の下で評価した。

潤滑性

ASTM D-3233-73に準拠し、ファレックス(Falex)焼付荷重をHFC-134aの吹き込み制御雰囲気下(70ml/min)、で測定した。

相溶性

供試油 0.6g と冷媒 (HFC-134a) 2.4g とを

ガラスチューブに封入した後、毎分1℃での冷却及び昇温を行い、低温並びに高温において二層分離を起こす温度、すなわち二層分離温度を測定した。

熱安定性

ANSI/ASHRAE 97-1983 に準じ、供試油 1g と冷媒 (HFC-134a 及び R-12) 1g と触媒 (鉄、銅、アルミニウムの各線) をガラスチューブに封入した後、175℃に加熱し、10日後に供試油の色相をASTM表示にて判定した。

電気絶縁性

JIS C2101 の80℃での体積抵抗率試験によった。

吸湿性

温度25℃、湿度70%の雰囲気にて100mlビーカーにサンプル油60gを入れ、開放3時間後の水分濃度により比較、評価した。

- 1 5 -

- 1 6 -

第1表 2価アルコールとしてネオペンチルグリコールを用いた供試エステル (実施例)

| 項目 エステル | 直鎖脂肪酸 | | | | 分枝脂肪酸 | | | | 多塩基酸 | | 40℃での 動粘度 (cSt) | 色相 (ASTM) |
|------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-----------------------|-----------|
| | C ₅ | C ₈ | C ₁₂ | C ₁₈ | C ₇ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₄ | アジピン酸 | セバシン酸 | | |
| A-1 | 30 | 20 | — | — | — | 50 | — | — | — | — | 4.6 | L 0.5 |
| A-2 | 30 | — | 10 | 10 | 50 | — | — | — | — | — | 7.0 | L 0.5 |
| A-3 | 10 | — | — | 10 | 40 | — | 40 | — | — | — | 14.4 | L 0.5 |
| A-4 | — | 20 | — | — | — | 75 | — | 5 | — | — | 6.5 | L 0.5 |
| A-5 | — | 5 | 10 | — | — | 75 | — | — | 10 | — | 11.9 | L 0.5 |
| A-6 | — | 10 | — | — | 65 | — | — | — | — | 25 | 20.9 | L 0.5 |
| A-7 | — | — | — | — | — | 100 | — | — | — | — | 7.4 | L 0.5 |
| A-8 | — | 10 | — | — | 40 | — | 10 | — | 40 | — | 22.1 | L 0.5 |

注) 原料はすべてモル%表示

第2表 比較例用供試PAG及びエステル

| | タイプ | 商 品 名 | 色相 (ASTM) | 40℃での動粘度 (cSt) |
|-----|-------|-----------------|-----------|----------------|
| B-1 | PAG 1 | アデカボール M-30 1) | L 0.5 | 32.8 |
| B-2 | PAG 1 | アデカボール M-110 2) | L 0.5 | 105.2 |
| B-3 | PAG 1 | アデカボール MH-50 3) | L 0.5 | 54.6 |
| C-1 | エステル | ジオクチルセバケート | L 0.5 | 11.4 |
| C-2 | エステル | ユニスター MB-816 4) | L 0.5 | 8.1 |

1) ポリオキシプロピレングリコールモノアルキルエーテル

2) ポリオキシプロピレングリコールモノアルキルエーテル

3) ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル

4) 2-エチルヘキサノールとバルミチン酸のモノエステル

- 1 7 -

—899—

特開平 3-128991(6)

第 3 表 供試油の評価結果

| 供試油 | 80℃での 体積抵抗率 (Ω・cm) | 二層分離温度(℃) | | 焼付荷重 (kgf) | 燃 安 定 性 | | | 吸湿性 (水分, ppm) |
|-------|--------------------------|-----------|-------|---------------|----------------|------|-------------|---------------------|
| | | 低 温 | 高 温 | | 冷媒 R-12 | | 冷媒 HFC-134a | |
| | | | | | 油の色相 (ASTM) | スラッジ | | |
| 実 施 例 | | | | | | | | |
| A-1 | 7.5×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 510 | なし | なし | なし | 320 |
| A-2 | 6.1×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 519 | なし | なし | なし | 335 |
| A-3 | 4.9×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 555 | なし | なし | なし | 309 |
| A-4 | 1.7×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 541 | なし | なし | なし | 317 |
| A-5 | 8.0×10^{12} | -45 | 80 以上 | 572 | なし | なし | なし | 364 |
| A-6 | 5.6×10^{12} | -41 | 80 以上 | 603 | なし | なし | なし | 371 |
| A-7 | 2.6×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 569 | なし | なし | なし | 315 |
| A-8 | 4.8×10^{12} | -36 | 80 以上 | 648 | なし | なし | なし | 330 |
| 比 較 例 | | | | | | | | |
| B-1 | 2.1×10^7 | -50以下 | 67 | 430 | 多い | 多い | なし | 1600 |
| B-2 | 2.8×10^7 | 不溶 | 不溶 | 460 | 多い | 多い | なし | 1200 |
| B-3 | 10^7 以下 | -50以下 | 53 | 430 | 多い | 多い | なし | 2100 |
| C-1 | 5.1×10^{12} | 不溶 | 不溶 | 570 | なし | なし | なし | 340 |
| C-2 | 4.3×10^{12} | 不溶 | 不溶 | 590 | なし | なし | なし | 365 |

特開平 3-128991(7)

上記評価結果は第3表に示すとおりである。

第3表に見られるとおり、本発明に係るエステルはPAG(B-1~3)と比較すると、体積抵抗で示される電気絶縁性が10万倍以上も良く、高温における二層分離も見られない。また、焼付荷重も優れており、吸湿性も低い。熱安定性については、HFC-134aの系では同等であるが、R-12の系では圧倒的に優れている。このことは、冷媒がR-12からHFC-134aへ移行する段階でのHFC-134aへのR-12の混合は避けられないことから、実用上極めて有利である。

また、本発明に係るエステルを市販エステル(C-1~2)と比較すると、二層分離温度できわだった差があり、市販油はR-134aとほとんど溶けあわない。この点が分子設計された本発明に係るエステルの大きな特長である。

これらのことから本発明は、比較例のものよりもはるかに優れているといえる。

HFC-134aはR-12フロンの代る冷媒として期待され、カーエアコン、冷蔵庫に用いられる。

特にカーエアコンは主に夏場に使用し、高温でコンプレッサが起動するため高温での油と冷媒との相溶性が重要となる。上記起動時にコンプレッサ内で油と冷媒が二層分離を起こしていると、比重の大きな冷媒が下層に留まり、冷媒のみがコンプレッサに供給されるため、潤滑不足からコンプレッサ焼付きの原因となる。

また冷蔵庫の場合は、モータとコンプレッサが一体化された内蔵タイプのものが多く、漏電が問題となるが、本発明に係るエステルはPAGより10万倍以上高い体積抵抗率を有することから、電気絶縁性に優れた冷凍機用潤滑油であるといえる。
実施例 9~18

本発明に係るエステルとして種々の2価アルコールを用いた第4表に示すA-9~18の供試油(いずれも市販品はなく試製油、エステル合成は既述の実施例1の方法と同様)を使用して冷媒HFC-134a冷凍機用潤滑油としての性能を評価した。なお、評価方法は前述の方法によった。

第4表 種々の2価アルコールエステル (実施例)

| 項目 試験 | 2 価 ア ル コ ー ル | 直 鎖 脂 肪 | 分 岐 脂 肪 酸 | 多 塩 基 酸 | 40℃での 動粘度 (cSt) | 色 相 (ASTM) |
|----------|------------------------|------------|-------------------------------|-------------|-----------------------|---------------|
| A-9 | 2,2-ジエチル-1,3-ジオクタール | — | イノタン酸 (55) | アジピン酸 (45) | 135.8 | L 0.5 |
| A-10 | 2,2-ジエチル-1,3-ジオクタール | カプロン酸 (20) | 2-エチルヘキサン酸 (60) | アジピン酸 (20) | 31.5 | L 0.5 |
| A-11 | 2,2-ジエチル-1,3-ジオクタール | ラウリン酸 (5) | イノタン酸 (20) イノタン酸 (75) | — | 17.8 | L 0.5 |
| A-12 | 2-ブチル-2-エチル-1,3-ジオクタール | ペンタン酸 (10) | 2-エチルヘキサン酸 (40) イノタン酸 (50) | — | 18.9 | L 0.5 |
| A-13 | 2-ブチル-2-エチル-1,3-ジオクタール | — | イノタン酸 (70) イノタン酸 (5) | アジピン酸 (25) | 72.1 | L 0.5 |
| A-14 | 3-ブチル-1,5-ペンタン酸 | ヘプタン酸 (50) | 2-エチルヘキサン酸 (50) | — | 7.0 | L 0.5 |
| A-15 | 3-ブチル-1,5-ペンタン酸 | — | イノタン酸 (85) | アゼライン酸 (15) | 26.8 | L 0.5 |
| A-16 | 1,3-ジブチル | — | 2-エチルヘキサン酸 (95) | セバシン酸 (5) | 8.1 | L 0.5 |
| A-17 | 1,3-ジブチル | カプリル酸 (5) | イノタン酸 (70) | アジピン酸 (25) | 41.8 | L 0.5 |
| A-18 | 1,4-ジブチル | — | イノタン酸 (5) イノタン酸 (90) | アゼライン酸 (5) | 15.4 | L 0.5 |

注) カッコ内はすべてモル％表示

第5表 種々の2塩アルコール供試油の試験結果

| 供試油 | 80℃での 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 二層分離温度(℃) | | 焼付荷重 (kgf) | 熱 安 定 性 | | | | 吸湿性 (水分, ppm) |
|-------|--|-----------|-------|---------------|----------------|------|----------------|------|---------------------|
| | | 低 温 | 高 温 | | 冷媒 R-12 | | 冷媒 HFC-134a | | |
| | | | | | 油の色相 (ASTM) | スラッジ | 油の色相 (ASTM) | スラッジ | |
| A- 9 | 1.2×10^{12} | -35 | 80 以上 | 620 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 315 |
| A- 10 | 3.1×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 529 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 340 |
| A- 11 | 4.1×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 543 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 310 |
| A- 12 | 7.1×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 525 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 337 |
| A- 13 | 6.5×10^{12} | -45 | 80 以上 | 591 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 314 |
| A- 14 | 6.5×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 505 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 317 |
| A- 15 | 4.6×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 530 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 325 |
| A- 16 | 2.8×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 510 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 381 |
| A- 17 | 2.0×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 586 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 405 |
| A- 18 | 2.1×10^{12} | -50以下 | 80 以上 | 524 | 1 1.0 | なし | 1 1.0 | なし | 390 |

特開平 3-128991(10)

評価結果は第5表に示すとおりである。種々の特定2価アルコールを用いた本発明に係るエステルも、ネオペンチルグリコールを用いた場合と同様にHFC-134aとの相溶性、電気絶縁性、潤滑性、熱安定性に優れ、吸湿性もPAGよりはるかに低く、冷媒HFC-134aに適した冷凍機用潤滑油であるといえる。

(発明の効果)

昨今、全地球的規模で大きな問題となっているフロンによるオゾン層破壊に対応すべく、冷媒として広く使用されているR-12の代替として、オゾン層破壊のほとんどないHFC-134aがクローズアップされているが、冷凍機油との相溶性が悪いという欠点があり、代替システム開発の壁となっていた。しかし、本発明の冷凍機用潤滑油は冷媒としてのフロンHFC-134a、HFC-134、HFC-152a等の水素含有フロン冷媒に対し十分な相溶性を維持しかつ高い電気絶縁性を有し、総合性能にも優れていることから、特に従来のR-12やR-22のフロンに代わりHFC-134aを用い

ても従来システムをそのまま使用することができるといふ効果が得られる。

| | | | | |
|--------|---------------|---|---|---|
| 特許出願人 | 株式会社共石製品技術研究所 | | | |
| 代理人弁理士 | 杉 | 村 | 曉 | 秀 |
| 同 弁理士 | 杉 | 村 | 興 | 作 |
| 同 弁理士 | 佐 | 藤 | 安 | 徳 |
| 同 弁理士 | 富 | 田 | | 典 |
| 同 弁理士 | 梅 | 本 | 政 | 夫 |
| 同 弁理士 | 仁 | 平 | | 孝 |

- 2 3 -

- 2 4 -

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

//(C 10 M 109/02
105:14
105:24
105:26)
C 10 N 30:00
40:30

Z

8217-4H

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)6月17日

【公開番号】特開平3-128991

【公開日】平成3年(1991)5月31日

【年通号数】公開特許公報3-1290

【出願番号】特願平2-71892

【国際特許分類第6版】

C10M 105/38

109/02

//(C10M 109/02

105:14

105:24

105:26)

C10N 30:00

40:30

【F I】

C10M 105/38

9547-4H

109/02

手 続 補 正 書

平成 8年10月 2日

特許庁長官 荒井 寿光 殿

1. 事件の表示

平成 2年 特許願 第71892号


2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人


名 称 株式会社 ジャパン エナジー

3. 代 理 人

住 所 〒100 東京都千代田区豊が岡3丁目2番4号
霞山ビルディング7階 電話(3581)2241番(代表)

氏 名 (5925) 弁護士 杉 村 晴 秀 

住 所 同 所

氏 名 (7205) 弁護士 杉 村 興 作 

4. 補正により増加する請求項の数 11

5. 補正の対象

明細書の「発明の名称」「特許請求の範囲」「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容 (別紙の通り)

1. 明細書の特許請求の範囲を、以下のように訂正する。

「2. 特許請求の範囲

1. 少なくともエーテル結合を持たない炭素数2~12の2価アルコール1種類以上と、炭素数3~18の直鎖の1価脂肪酸および炭素数4~18の分枝の1価脂肪酸から選ばれた1種以上の1価脂肪酸とを原料とし、1価脂肪酸全体に対して分枝の1価脂肪酸の配合割合を50モル%以上として得られたエステルを主成分とすることを特徴とする、塩素を含有しないハイドロフルオロカーボン冷媒用の潤滑油。

2. エーテル結合を持たない炭素数2~12の2価アルコール1種類以上と、炭素数3~18の直鎖の1価脂肪酸および炭素数4~18の分枝の1価脂肪酸から選ばれた1種以上の1価脂肪酸とを原料とし、1価脂肪酸全体に対して分枝の1価脂肪酸の配合割合を50モル%以上として得られたエステルを主成分とすることを特徴とする、請求項1記載の潤滑油。

3. 炭素数4~36の多価基酸1種類以上をも前記エステルの原料とすることを特徴とする、請求項1記載の潤滑油。

4. 原料として用いた酸全体に対し、前記多価基酸1種類以上が80モル%以下であることを特徴とする、請求項3記載の潤滑油。

5. 前記1価脂肪酸の全体が分枝の1価脂肪酸のみからなることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一つの請求項に記載の潤滑油。

6. 前記1価脂肪酸が、50モル%以上の分枝の1価脂肪酸と、50モル%以下の直鎖の1価脂肪酸とからなることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一つの請求項に記載の潤滑油。

7. 前記直鎖の1価脂肪酸の炭素数が5~10であることを特徴とする、請求項6記載の潤滑油。

8. 前記分枝の1価脂肪酸の炭素数が4~14であることを特徴とする、請求項1~6のいずれか一つの請求項に記載の潤滑油。

9. 前記分枝の1価脂肪酸の炭素数が7~9であることを特徴とする、請求項7記載の潤滑油。

10. 前記多価基酸の炭素数が4~10であることを特徴とする、請求項3ま

たは4記載の潤滑油。

11. 前記2価アルコールが、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオールおよび1, 4-ブタンジオールからなる群より選ばれた一種以上の2価アルコールであることを特徴とする、請求項1~10のいずれか一つの請求項に記載の潤滑油。
12. 前記2価アルコールが、少なくともネオペンチルグリコールを含むことを特徴とする、請求項11記載の潤滑油。
13. 前記エステルの酸価が 3 mg KOH/g 以下であり、水酸基価が 50 mg KOH/g 以下であることを特徴とする、請求項1~12のいずれか一つの請求項に記載の潤滑油。
14. 前記エステルの 80°C での体積抵抗率が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする、請求項13記載の潤滑油。
15. 前記ハイドロフルオロカーボンが、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンおよび1, 1-ジフルオロエタンからなる群より選ばれた一種以上のハイドロフルオロカーボンであることを特徴とする、請求項1~14のいずれか一つの請求項に記載の潤滑油。
16. 前記ハイドロフルオロカーボンが、少なくとも1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを含むことを特徴とする、請求項15記載の潤滑油。

2. 明細書の発明の名称を「潤滑油」に訂正する。

3. 明細書第6頁20行目~第7頁12行目を、下記のように訂正する。

「本発明は、少なくともエーテル結合を持たない炭素数2~12の2価アルコール1種類以上と、炭素数3~18の直鎖の1価脂肪酸および炭素数4~18の分枝の1価脂肪酸から選ばれた1種以上の1価脂肪酸とを原料とし、1価脂肪酸全体に対して分枝の1価脂肪酸の配合割合を50モル%以上として得られたエステルを主成分とすることを特徴とする、塩素を含有しないハイドロフルオロカーボン冷却用の潤滑油に係るものである。」

4. 同第10頁17行目~第11頁4行目を、下記のように訂正する。

「水素含有フロン冷却との相溶性を、より一層向上させるためには、1価脂肪酸として炭素数3~11の直鎖のものと炭素数3~14の分枝のものの混合系が好ましく、更に好ましくは炭素数5~10の直鎖のものと炭素数7~9の分枝のものの混合系を使用する。原料として使用する1価脂肪酸全体に対して分枝の1価脂肪酸の配合割合を50モル%以上とする。」

5. 同第12頁12行目の「酸価が3」を「酸価が 3 mg KOH/g 」に訂正する。

6. 同第12頁18~20行目を、下記のように訂正する。

「よって、酸価は 3 mg KOH/g 以下であることが好ましい。また、水酸基価が 50 mg KOH/g を超える場合には、エステルが低温において白濁するなどの好ましくない現象が起こりうる。よって、水酸基価は 50 mg KOH/g 以下であることが好ましい。」